

CLIPPEDIMAGE= JP409142049A

PAT-NO: JP409142049A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09142049 A

TITLE: ALUMINUM SUBSTRATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND
MANUFACTURE
THEREOF

PUBN-DATE: June 3, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISHINO, ATSUO

MASUDA, YOSHITAKA

UESUGI, AKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP08079333

APPL-DATE: March 8, 1996

INT-CL (IPC): B41N001/08;C25F003/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve contaminating performance as well as the glossiness of a plate and facilitate the recognition of the condition of dampening water upon printing by a method wherein the glossiness and an average surface roughness of an aluminum substrate for lithographic printing plate are specified respectively.

SOLUTION: An aluminum substrate for lithographic printing plate, excellent in recognizing the condition of dampening water upon printing, in padding of ink and in contaminating performance, is required to have the 85° glossiness of 30 or less and the average surface roughness of 0.25-0.8 μ m. In order to manufacture such an aluminum substrate for lithographic print, the electrochemical surface roughening treatment of the surface of an aluminum plate is effected at first in acidic solution, consisting of the principal

constituent of nitric acid or hydrochloric acid by DC current with the quantity of electricity of 10-800C/dm² sequentially. Next, etching treatment is effected in acidic or alkaline water solution and, thereafter, the electrochemical surface roughening treatment is applied with the quantity of electricity of 100-400C/dm² in acidic solution employing DC current.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-142049

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) IntCl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 1/08			B 4 1 N 1/08	
C 2 5 F 3/04			C 2 5 F 3/04	C

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平8-79333

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(31) 優先権主張番号 特願平7-266112

(32) 優先日 平7(1995)9月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西野 温夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 増田 義孝

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 上杉 彰男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光沢感が低く、汚れ性能、インキ盛りや耐刷性等の印刷性能に優れたP S版の製造を可能にするアルミニウム支持体の粗面化処理法を提供すること。

【解決手段】 連続して走行するアルミニウム板の表面を順に、(a) 硝酸を主体とする酸性水溶液中で、直流を用いて10~800C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理し、(b) 酸またはアルカリ水溶液中でエッチング処理し、(c) 酸性水溶液中で交流を用いて、100~400C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理することを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の85°光沢度が30以下であり、かつ平均表面粗さが0.25～0.8μmであることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項2】 アルミニウム板の表面を順に、

(a) 硝酸または塩酸を主体とする酸性水溶液中で、直流を用いて、10～800C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理し、

(b) 酸またはアルカリ水溶液中でエッチング処理し、

(c) 酸性水溶液中で交流を用いて、100～400C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理することを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項3】 連続して走行するアルミニウム板の表面を順に、

(a) アルカリ水溶液中でアルミニウム板をエッチング処理し、

(b) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(c) 硝酸または塩酸を主体とする酸性水溶液中で、直流を用いて、10～800C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理し、

(d) アルカリ水溶液中で0.1～10g/m²エッチング処理し、

(e) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(f) 酸性水溶液中で交流を用いて、100～400C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理し、

(g) アルカリ水溶液中で0.02～3g/m²エッチング処理し、

(h) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(i) 陽極酸化処理して陽極酸化皮膜を形成させることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項4】 連続して走行するアルミニウム板の表面を順に、

(a) 毛径が、0.2～0.8mmの回転するナイロンブラシロールとアルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化し、

(b) アルカリ水溶液中でアルミニウム板の溶解量が1～30g/m²となるようにエッチング処理し、

(c) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(d) 硝酸または塩酸を主体とする酸性水溶液中で、直流を用いて10～800C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理し、

(e) アルカリ水溶液中で0.1～10g/m²エッチング処理し、

(f) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(g) 酸性水溶液中で交流を用いて、100～400C/dm²の電気量で電気化学的に粗面化処理し、

(h) アルカリ水溶液中で0.02～3g/m²エッチング処理し、

(i) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(j) 陽極酸化処理して陽極酸化皮膜を形成させることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項5】 硝酸を主体とする酸性水溶液中の直流を用いた電気化学的な粗面化処理で、アルミニウム板を順に、陰極反応・陽極反応・陰極反応、または、陰極反応・陽極反応とすることを特徴とする請求項2ないし請求項4のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項6】 硝酸を主体とする酸性水溶液中の直流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径1～5μmのハニカムビットを20000～120000個/mm²の密度で生成し、次の化学的なエッチング処理で前記ビットの角を溶解し、交流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径0.5～3μmのハニカムビットを10000～100000個/mm²の密度で生成し、次の化学的なエッチング処理で交流を用いて生成したハニカムビットの角を溶解し、さらに陽極酸化皮膜を生成することを特徴とする請求項3ないし請求項5のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項7】 機械的な粗面化で生成した凹凸の尖った部分を化学的なエッチングによって溶解して、なだらかな表面とし、さらに硝酸を主体とする酸性水溶液中の直流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径1～5μmのハニカムビットを20000～120000個/mm²の密度で生成し、次の化学的なエッチング処理で前記ビットの角を溶解し、交流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径0.5～3μmのハニカムビットを10000～100000個/mm²の密度で生成し、次の化学的なエッチング処理で交流を用いて生成したハニカムビットの角を溶解し、さらに陽極酸化皮膜を生成することを特徴とする請求項4ないし請求項6のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項8】 交流を用いた電気化学的な粗面化の後の化学的なエッチングで0.1μm以下の凹凸を形成させることを特徴とする請求項2ないし請求項7のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項9】 陽極酸化皮膜を形成した後に親水化処理を行うことを特徴とする請求項3ないし請求項8のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項10】 交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる装置が、ラジアル型電解槽を用いた液体給電によるアルミニウムウエブの連続電解処理装置で、整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を2つの主電極とは別の槽に設けた補助アノード電極に直流電流として分流させることにより、主電極に対向するアル

ミニウム表面上で作用するアノード電流にあづかる電流値とカソード反応にあづかる電流値との比を制御することを特徴とする請求項2ないし請求項9のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項11】 交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電源波形が、電流がゼロからピークに達する時間が0.5～2msec、かつ周波数50～70Hzの台形波交流を用いることを特徴とする請求項2ないし請求項10のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項12】 スラリー液が珪砂または水酸化アルミニウムのスラリー液を用いることを特徴とする請求項4ないし請求項11のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項13】 直流を用いた電気化学的な粗面化に用いる陽極、または交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる補助アノードにフェライトまたは白金を主体とした電極を用いることを特徴とする請求項2ないし請求項12のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オフセット印刷等に利用される平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法、および、その粗面化処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、平版印刷版用支持体として、アルミニウム板が広く使用されている。そしてアルミニウム支持体上に設けられる、中間層および感光層との密着性を良好にし、かつ非画像部の保水性を改善することを目的としてアルミニウム支持体の表面は粗面化処理されている。この粗面化処理は、いわゆる砂目立てと称され、機械的な粗面化、化学的な粗面化、電気化学的な粗面化およびこれらを組み合わせた方法に大別される。これらの組み合わせで、例えば、図16に示すような製造工程で電気化学的な方法と、化学的な方法を組み合わせた方式（特開平1-141904号公報、特開昭58-167196号公報など）、および図17に示すような製造工程で機械的な粗面化方法と、電気化学的な粗面化方法と、化学的な粗面化方法を組み合わせた方式（特開平6-24166号公報）が一般的に知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】電気化学的な方法と、化学的な方法を組み合わせて粗面化したアルミニウム支持体は、汚れ性能が良いという反面、比較的表面粗さが低く光沢感があるために、印刷時の湿し水の状態がわかりにくいという問題点があった。機械的な粗面化方法と化学的な粗面化方法と電気化学的な粗面化方法を組み合わせた方式は、比較的lowコストで表面粗さが大きく、光沢感がないアルミニウム支持体を製造することが出来る

が、表面粗さが高くインキの盛れる支持体としたとき汚れ性能が劣り、表面粗さが低く汚れ性能が良い支持体としたときにはインキが盛れないという問題点があった。本発明はこれらの問題点を解決できる平版印刷版用アルミニウム支持体及び該平版印刷版用アルミニウム支持体を製造する方法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために、鋭意研究した結果、印刷時の湿し水の状態が良くわかり、インキが良く盛れかつ汚れ性能が良い支持体を提供することができた。すなわち、(1)支持体の85°光沢度が30以下であり、かつ平均表面粗さが0.25～0.8μmであることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体である。

【0005】本発明の前記平版印刷版用アルミニウム支持体は下記の方法により製造することができる。すなわち、本発明の第1態様として、図1に示した製造工程のフローに従って、連続して走行するアルミニウム板の表面を順に(a)アルカリ水溶液中でアルミニウム板をエッチング処理し、(b)酸性水溶液中でデスマット処理し、(c)硝酸または塩酸を主体とする酸性水溶液中で、直流を用いて、10～800C/dm²の電流量で電気化学的に粗面化処理し、(d)アルカリ水溶液中で0.1～10g/m²エッチング処理し、(e)酸性水溶液中でデスマット処理し、(f)酸性水溶液中で交流を用いて、100～400C/dm²の電流量で電気化学的に粗面化処理し、(g)アルカリ水溶液中で0.02～3g/m²エッチング処理し、(h)酸性水溶液中でデスマット処理し、(i)陽極酸化処理して陽極酸化皮膜を形成させることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法により製造することができる。

【0006】本発明の第2態様として、図2に示した製造工程のフローに従って、連続して走行するアルミニウム板の表面を順に(a)毛径が、0.2～0.8mmの回転するナイロンブラシローラとアルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化し、(b)アルカリ水溶液中でアルミニウム板の溶解量が1～30g/m²となるようにエッチング処理し、(c)酸性水溶液中でデスマット処理し、(d)硝酸または塩酸を主体とする酸性水溶液中で、直流を用いて、10～800C/dm²の電流量で電気化学的に粗面化処理し、(e)アルカリ水溶液中で0.1～10g/m²エッチング処理し、(f)酸性水溶液中でデスマット処理し、(g)酸性水溶液中で交流を用いて、100～400C/dm²の電流量で電気化学的に粗面化処理し、(h)アルカリ水溶液中で0.02～3g/m²エッチング処理し、(i)酸性水溶液中でデスマット処理し、(j)陽極酸化処理して陽極酸化皮膜を形成させることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法により製造することができる。

【0007】上記方法において、硝酸を主体とする酸性水溶液中の直流を用いた電気化学的な粗面化処理で、例えば図3に示した電解処理装置によってアルミニウム板を順に、陰極反応・陽極反応、または例えば図4に示した電解処理装置によってアルミニウム板を順に、陰極反応・陽極反応・陰極反応とすることが好ましい（図3および図4に示した電解処理装置の作用については後に詳しく述べる。）。また、図12に示した装置により、アルミニウム板を順に、陽極反応・陰極反応処理を施しても良いし、陽極反応・陰極反応・陽極反応処理としても良い。

【0008】上記方法は、硝酸を主体とする酸性水溶液中の直流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径約1〜5 μm のハニカムピットを20000〜120000個/ mm^2 の密度で生成し、次の化学的なエッチング処理で前記ピットの角を溶解し、交流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径約0.3〜20 μm のハニカムピットを100000〜1000000個/ mm^2 の密度で生成し、次の化学的なエッチングで交流を用いて生成したハニカムピットの角を溶解し、更に陽極酸化皮膜を生成することによって達成される。

【0009】上記方法は、機械的な粗面化で生成した凹凸の尖った部分を化学的なエッチングによって溶解して、なだらかな表面とし、さらに、硝酸を主体とする酸性水溶液中の直流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径約1〜5 μm のハニカムピットを20000〜120000個/ mm^2 の密度で生成し、次の化学的なエッチング処理で前記ピットの角を溶解し、交流を用いた電気化学的な粗面化処理で、直径約0.5〜3 μm のハニカムピットを100000〜1000000個/ mm^2 の密度で生成し、次の化学的なエッチングで交流を用いて生成したハニカムピットの角を溶解し、更に陽極酸化皮膜を生成することによって達成される。

【0010】交流を用いた電気化学的な粗面化処理の後の化学的なエッチングで0.1 μm 以下の凹凸を形成させることにより良好な平版印刷版用アルミニウム支持体となる。また、陽極酸化皮膜を形成した後に親水化処理を行うことにより、良好な平版印刷版用アルミニウム支持体となる。交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる装置は、例えば図5に示したようなラジアル型電解槽40を用いた液体給電によるアルミニウムウエブ11の連続電解処理装置で、整流素子（例えばサイリスタ19aおよび19b）またはスイッチング素子を介して電流値の一部を2つの主電極13aおよび13bとは別の槽50に設けた補助アノード電極18に直流電流として分流させることにより、主電極13aおよび13bに対向するアルミニウム11表面上で粗面化作用するアノード電流に比べる電流値とカソード反応に比べる電流値との比を制御することにより、有利に粗面化をおこなうことができる。交流を用いた電気化学的な粗面化処理に

用いる電源波形が、例えば図6に示したような台形波を有する電流がゼロからピークに達する時間が0.5〜2msecかつ周波数50〜70Hzの台形波交流を用いることが好ましい。本発明に使用される台形波交流の特性については後に詳しく述べる。スラリー液が珪砂または水酸化アルミニウムのスラリー液を用いることが好ましい。

【0011】直流を用いた電気化学的な粗面化に用いる陽極、または交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる補助アノードにフェライトまたは白金を主体とした電極を用いることを特徴とすることが好ましい。本発明により、0.2 μm から0.8 μm までの平均表面粗さを有し、良好な外観をもち、優れた印刷性能を示す平版印刷版用支持体を製造できる。本発明は、常法に従い、感光層または、必要により中間層および感光層を塗布乾燥することによって印刷性能が優れたPS版とすることができる。感光層の上には常法に従いマット層を設けるなどしてもよい。現像時のアルミニウムの溶出を防ぐ目的で、裏面にバックコート層を設けても良い。本発明は片面のみでなく両面を支持体処理し、感光層または、必要により中間層および感光層を塗布したPS版の製造にも適応できる。

【0012】本発明の方法によるアルミニウム板の処理は、平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化のみならず、電解コンデンサ用電極、塗装の下地処理、電池用電極などの粗面化にも応用できる。また、特許請求の範囲請求項1に記載したアルミニウム支持体の粗面化処理方法によれば、原料アルミニウム板がその製造工程で形成されていた圧延スジの凹凸を粗面化処理後において残すことができるので、光沢感の少ないアルミニウム支持体を、比較的少ない粗面化電流量で製造することができる。

【0013】また、本発明により、中間層および感光層（中間層は必要により設ければ良い、以下同様）を塗布する前の支持体の85°光沢度（JIS Z8741-1983に規定）が30以下であり、版面が光りにくく、光沢感が少ないアルミニウムの支持体が得られ、その支持体を用いて完成されたPS版は印刷時の湿し水の水上がりが見易いという特徴がある。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法について詳しく述べる。本発明に使用されるアルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムの中から選ばれる。該アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ガリウムなどがある。合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。

【0015】本発明に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精練技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3004、およびこれらにマグネシウムを添加し、引張り強度を上げたアルミニウム板などを適宜利用することが出来る。

【0016】〔製造方法I〕本発明の製造方法Iに関する工程をフロー図で示すと図1の通りである。図1の工程フローに従って要素処理について以下に説明する。

(1) 第1化学的エッチング処理：第1化学的エッチング処理は、酸性またはアルカリ水溶液中でエッチング処理が行なわれる。この第1化学的エッチング処理は、直流電圧を用いて電気化学的に粗面化処理の前処理として行なわれるもので、圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等を除去することを目的としている。かかる化学的エッチング方法の詳細については、USP3834398号明細書などに記載されている。酸性水溶液に用いられる酸としては、特開昭57-16918号公報に記載されているように、弗酸、弗化ジルコン酸、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸等があり、これらを単独または組み合わせて用いることができる。アルカリ水溶液に用いられるアルカリとしては、特開昭57-16918号公報に記載されているように、水酸化カリウム、第3磷酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等がある。これらを単独または組み合わせて用いることができる。酸性水溶液の濃度は、0.5～25重量%が好ましく、特に1～5重量%が好ましい。酸性水溶液中に溶解しているアルミニウムは0.5～5重量%が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は、5～30重量%が好ましく、特に20～30重量%が好ましい。アルカリ水溶液中に溶解しているアルミニウムは0.5～30重量%が好ましい。酸性またはアルカリ水溶液によるエッチングは、液温40～90℃で1～120秒処理するのが好ましい。エッチング処理の量は、1～30g/m² 溶解することが好ましく、1.5～20g/m² 溶解することがより好ましい。本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。

【0017】(2) 第1デスマット処理

前記第1化学的エッチングを、アルカリ性の水溶液を用いて行なった場合には、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸またはこれらの内の2以上の酸を含む混酸で処理するデスマット処理を施すことが好ましい。デスマット時間は1～30秒が好ましい。液温は常温～70℃で実施される。この電気化学的な粗面化処理のデスマット処理は省略することもできる。また、電気化学的な

粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用することもできる。電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用するときは、デスマット処理の後の水洗工程は省略してもよいが、アルミニウム板が乾いてデスマット液中の成分が析出しないように濡れたままの状態ハンドリングする必要がある。

【0018】(3) 直流粗面化処理：直流粗面化処理は、酸性水溶液中で直流電圧を用いて電気化学的に粗面化を行ない、平均直径が0.3～20μmのハニカムビットを20000～120000個/mm²の密度で形成するとともに、平均直径が0.3μm未満のハニカムビットが形成されるか又はハニカムビットが形成されていないプラトー部分が表面の15～90%になるようにする。酸性水溶液中で直流電圧を用いて電気化学的に粗面化を行なうには、電解槽に酸性水溶液を充填し、この酸性水溶液中に陽極と陰極を交互に配置し、これらの陽極と陰極との間に直流電圧を印加するとともに、アルミニウム板をこれらの陽極及び陰極と任意の間隔を保って通過させて行なうものである。

【0019】酸性水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、例えば、塩酸、硝酸、を主体とする水溶液がある。これらの中では、硝酸を主体とする酸性水溶液が好ましい。硝酸を主体とする水溶液の場合、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物を用いることができる。また、アルミニウム塩、アンモニウム塩の1以上を1～150g/lの量で混合することが好ましい。なお、アンモニウムイオンは硝酸水溶液中で電解処理することによっても、自然発生的に増加していく。また、塩酸を主体とする水溶液の場合、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、1～100g/lの塩酸水溶液に、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム等の塩素イオンを有する塩素化合物を1g/l～飽和まで添加して使用することができる。また、酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中の含まれる金属を溶解していてもよい。

【0020】酸性水溶液の濃度は、1.0g/l～飽和限界の間が好ましく、5～100g/lの間がより好ましい。濃度が1.0未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。濃度が100g/lより多くなると設備の耐蝕性に問題が生じる。また、酸性水溶液の温度は硝酸を主体とする水溶液の場合30～55℃が好ましく、40～50℃がより好ましい。温度が30℃未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。温度が55℃を超えると、設備の耐蝕性に問題が生ずる。塩酸を主体とする水溶液の場合0～35℃さらには0～25℃の液温が好ましい。温度が35℃を超えると、電解液の濃度の安定性が失われる。

【0021】直流電圧を用いた粗面化処理において、陽極又は陰極は、一つの部材で達成しても、複数の電極片を組み合わせて構成してもよく、簡単かつ安価に製作でき、しかも電流分布を均一にできるので、複数の電極片を組み合わせて構成することが好ましい。複数の電極片を組み合わせて製作する場合、例えば、複数の電極片を所定間隔で平行に配置したり、複数の電極片を1~5mm程度の絶縁体を介して平行に配置したりする。このような電極片の形状は特に限定されず、角棒状であっても丸棒状であってもよい。また、絶縁体としては、電気絶縁性と耐薬品性とを兼ね備えた材料が好ましく、塩化ビニル、ゴム、テフロン、FRP、などを用いる。陽極または陰極の長さL (m) が、アルミニウム板の通過速度をV (m/sec) としたとき、0.05V~5V (m) であることが好ましい。

【0022】陽極は、チタン、タンタル、ニオブなどのバルブ金属にプラチナなどの白金族系の電極をメッキまたはクラッドした電極やフェライト電極を用いることができる。フェライト電極は、長尺電極の製造が困難なため2本以上の電極を突き合わせて又は重ね合わせ接続とするが、接合部が処理ムラを発生原因となるので、図7 (b) のようにアルミニウム板の進行方向に沿って千鳥状に配置する。(例えば図7 (c) のような配置にすると接合部に処理ムラが発生する。)

陽極とアルミニウム板との距離は10~50mmが好ましく、15~30mmがより好ましい。陰極は、白金、ステンレス、カーボンまたはチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウムまたはその合金などを用いることができる。陰極としてチタンを使用する場合、その表面に白金系の金属を被覆し、その後400~1000度で30~60分間熱処理するとより、耐蝕性のある陰極とすることができる。陰極の表面は、水酸化物の析出による電解電圧上昇を防ぐ目的で、できるだけ鏡面に近いほうが好ましい。

【0023】本発明でいう直流電圧とは、連続直流電圧はもちろん、商用交流をダイオード、トランジスタ、サイリスタ、GTOなどで整流したものや、矩形のパルス直流などを用い、一般的な直流の定義にあてはまる極性の変化しない電圧のことをいい、とくにリップル率10%以下の連続直流電圧が好ましい。電流密度は20~200A/dm² であることが好ましく、50~120A/dm² がより好ましい。電気化学的な粗面化でアルミニウム板に加わる電気量は10~800C/dm²、更には10~300C/dm² が好ましく、とくに50~200C/dm² が好ましい。

【0024】(4) 第2化学的エッチング処理

第2化学的エッチング処理は、酸性またはアルカリ水溶液中で直流を用いた電気化学的な粗面化で生成したピットのエッジ部分を溶解すると同時にスマット成分を除去する目的でおこなわれる。この第2化学的エッチング処

理により、交流を用いた電気化学的な粗面化でハニカムピットを均一に生成することができる。エッチング量は0.1~10g/m² が好ましく、更に0.5~5g/m² が好ましい。エッチングに用いる水溶液の組成、温度、処理時間などは、第1化学的エッチング処理に記載した範囲から選択される。

(5) 第2デスマット処理

第1デスマット処理と同様である。

【0025】(6) 交流粗面化処理

交流粗面化処理は、酸性水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化をおこない、平均直径0.5~3μmのハニカムピットを生成する。このハニカムピットにより、汚れ性能、耐刷性能を向上させることができる。酸性水溶液は、通常交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、例えば、塩酸、硝酸、を主体とする水溶液がある。これらの中では、硝酸を主体とする水溶液が好ましい。硝酸を主体とする水溶液の場合、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物を用いることができる。また、アルミニウム塩、アンモニウム塩の1以上を1~150g/lの量で混合することが好ましい。なお、アンモニウムイオンは硝酸水溶液中で電解処理することによっても、自然発生的に増加していく。また、酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中の含まれる金属を溶解していてもよい。

【0026】酸性水溶液の濃度は、1.0g/l~飽和限界の間が好ましく、5~100g/lの間がより好ましい。濃度が1.0g未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。濃度が100g/lより多くなると設備の耐蝕性に問題が生じる。また、酸性水溶液の温度は0~55℃が好ましく、10~50℃がより好ましい。温度が0℃未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。温度が55℃を超えると、設備の耐蝕性に問題が生じる。本発明の電気化学的な粗面化に用いる台形波は、前記図6に示したものをいう。電流が0~ピークに達するまでの時間 (TP) は0.5~2msecが好ましい。0.5msecよりも小さいとアルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが2msecよりも大きいと電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオンなどに代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てがおこなわれにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。台形波交流のDUTY比は1:2から2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300公報に記載のようにアルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはDUTY比1:1のものが好ましい。台形波交流の周波数は、0.1~120Hzまで用いることができ

るが、50～70Hzが好ましい。50Hzよりも低いと主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、70Hzよりも大きいと電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

【0027】(7) 第3化学的エッチング処理：第3化学的エッチング処理は、アルミニウム板表面に生成したスマット成分を除去し、ブラシ汚れ、地汚れ性能を向上させるためのものである。酸性水溶液としては、弗酸、弗化ジルコン酸、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸などの水溶液、アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第3磷酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液が用いられる。これらの酸またはアルカリ水溶液は、それぞれ一種または二種以上を混合して使用することができる。エッチング量は、0.02～3g/m²が好ましく、0.1～2g/m²がより好ましい。上記エッチング量を0.02～3g/m²の範囲にするには、酸またはアルカリの濃度を0.05～40%、液温を40℃から100℃、処理時間を5～300秒間の範囲において行なう。この第3化学的エッチング処理を行なった後には、特開平3-104694号公報に記載されているようなハニカムピットの内部に0.1μm以下の凹凸が形成されている。また、中性塩水溶液中でアルミニウム板を陰極にして直流電圧を加え電気化学的に軽度なエッチング処理を併用してもよい。

【0028】(8) 第3デスマット処理

アルミニウム板表面の軽度なエッチングを行った場合、その表面に不溶解物すなわちスマットが生成する。このスマットは、磷酸、硫酸、硝酸、クロム酸及びこれらの混合物で洗浄することにより除去することができる。第3デスマット処理の条件は、第1デスマット処理に記した条件から選ぶことができる。とくに硫酸を主体とする水溶液を用い、液温50～70℃で処理することが好ましい。

【0029】(9) 陽極酸化処理

さらに表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸あるいはそれらの混合酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。硫酸法は通常直流電流で処理が行われるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5～30%で使

まれている方が好ましい。さらにこのときの電流密度は1～20A/dm²が好ましい。

【0030】リン酸法の場合には、5～50%の濃度、30～60℃の温度で、10～300秒間、1～15A/dm²の電流密度で処理される。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0031】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、第4,153,461号および第4,689,272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。また、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。

【0032】このようにして得られた平版印刷版用支持体の上には、従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。この感光層中に用いられる感光性物質は、特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられているものが使用できる。例えば特開平6-135175号公報に記載のような各種のものを使用することができる。アルミニウム板は感光層を塗布する前に必要に応じて有機下塗層（中間層）が設けられる。この下塗層に用いられる有機下塗層としては従来より知られているものを用いることができ、例えば、特開平6-135175号公報に記載のものを用いることができる。感光層はネガ型でもポジ型でもよい。

【0033】本発明の製造方法I I に関する工程をフロー図で示すと図2の通りである。図2の工程フローに従って要素処理について以下に説明する。

【製造方法I I】

(1) 機械的粗面化処理

まず、アルミニウム板をブラシグレイニングするに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための脱脂処理、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶

液などによる脱脂処理が行なわれる。但し、圧延油の付着が少い場合は脱脂処理は省略することが出来る。引き続いて、1種類または毛径が異なる少なくとも2種類のブラシを用いて、研磨スラリー液をアルミニウム板表面に供給しながら、ブラシグレイニングを行う。該ブラシグレイニングにおいて初めに用いるブラシを第1ブラシと呼び、最終に用いるブラシを第2ブラシと呼ぶ。該グレイニング時、図8に示すように、アルミニウム板1を挟んでローラ状ブラシ2及び4と、それぞれ二本の支持ローラ5、6及び7、8を配置する。二本の支持ローラ5、6及び7、8は互の外面の最短距離がローラ状ブラシ2及び4の外径よりそれぞれ小なるように配置され、アルミニウム板1がローラ状ブラシ2及び4により加圧され、2本の支持ローラ5、6及び7、8の間に押し入れられる様な状態でアルミニウム板を一定速度で搬送し且つ研磨スラリー液3をアルミニウム板上に供給してローラ状ブラシを回転させることより表面を研磨することが好ましい。

【0034】本発明に用いられるブラシは、ローラ状の台部にナイロン、ポリプロピレン、動物毛、あるいはスチールワイヤ等のブラシ材を均一な毛長及び植毛分布をもって植え込んだもの、台部に小穴を開けてブラシ毛束を植え込んだもの、又、チャンネルローラ型のものなどが好ましく用いられる。その中でも好ましい材料はナイロンであり、好ましい植毛後の毛長は10~200mmである。なおブラシローラに植え込む際の植毛密度は1cm² 当り30~1000本が好ましく、さらに好ましくは50~300本である。該ブラシの好ましい毛径は、0.24mmから0.83mmであり、更に好ましくは0.295mmから0.6mmである。毛の断面形状は円が好ましい。毛径が0.24mmよりも小さいとシャドウ部での汚れ性能が悪くなり、0.83mmよりも大きいとブランケット上の汚れ性能が悪くなる。毛の材質はナイロンが好ましく、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10などが用いられるが、引っ張り強さ、耐摩耗性、吸水による寸法安定性、曲げ強さ、耐熱性、回復性などでナイロン6・10が最も好ましい。

【0035】ブラシの本数は、好ましくは1本以上10本以下であり、更に好ましくは1本以上6本以下である。ブラシローラは特開平6-135175号公報に記載のように毛径の異なるブラシローラを組み合わせてもよい。次にブラシローラの回転は好ましくは100rpmから500rpmで任意に選ばれる。支持ローラはゴムあるいは金属面を有し真直度のよく保たれたものが用いられる。ブラシローラの回転方向は図8に示すようにアルミニウム板の搬送方向に順転に行うのが好ましいが、ブラシローラが多数本の場合は一部のブラシローラを逆転としてもよい。

【0036】本発明に用いられる研磨スラリー液は、珪砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、火山灰、カーボ

ランダム、金剛砂等の平均粒径5~150 μ mの研磨材を、5~40wt%、比重1.05~1.3の範囲で用いることができる。研磨材は、角があることが粗面化をおこなう上で重要であり、ガラスビーズなど、角のない研磨材粒子では、スラリー液とブラシの組み合わせによる粗面化をおこなうことはむずかしい。ブラシの押し込み力は、回転駆動モータの消費電力が0.5~15kw、更に3~10kwが好ましい。

【0037】研磨剤は珪砂および水酸化アルミニウムがとくに好ましい。水酸化アルミニウムのように角が丸い研磨剤を用いたときは、珪砂を研磨剤に用いたときに比べ機械的な粗面化後のエッチング量は低くても良好な印刷版が得られる。水酸化アルミニウムの研磨剤は晶析法によって得ることができ、アルミニウム板の表面処理に用いた廃液からつくると、処理液のクロースト化ができコスト的にも環境保全の上でも好ましい。

【0038】(2) 第1化学的エッチング処理

このようにアルミニウム板をブラシグレイニングした後、次いで、アルミニウム板の表面を化学的にエッチングしておくことが好ましい。この化学的エッチング処理は、ブラシグレイニング処理されたアルミニウム板の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑などを取り除く作用を有し、その後に施される電気化学的な粗面化をより均一に、しかも効果的に達成させることができる。

【0039】アルミニウム板の化学的なエッチング量としては1~30g/m² が好ましく、とくに5~20g/m² が好ましい。このエッチング量はブラシグレイニングの際の研磨剤の種類および使用するブラシの毛径、回転数、回転方向、ブラシの押し込み力（ブラシをアルミニウム板に押さえつけたときのブラシの回転駆動モータの消費電力に比例する）や、これらの組み合わせによって最適値をもつ。化学的エッチング処理の液組成、温度、処理時間等の条件は、製造方法Iの第1化学的エッチング処理の範囲から選択できる。

【0040】(3) 第1デスマット処理

製造方法Iに記載の第1デスマット処理同様である。

(4) 直流粗面化処理

製造方法Iに記載の直流粗面化処理同様である。

(5) 第2化学的エッチング処理

製造方法Iに記載の第2化学的エッチング処理同様である。

(6) 第2デスマット処理

製造方法Iに記載の第2デスマット処理同様である。

(7) 交流粗面化処理

製造方法Iに記載の交流粗面化処理同様である。

(8) 第3化学的エッチング処理

製造方法Iに記載の第3化学的エッチング処理同様である。

(9) 第3デスマット処理

製造方法Iに記載の第3デスマット処理同様である。

【0041】(10)陽極酸化処理

製造方法Iに記載の陽極酸化処理同様である。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、第4,153,461号および第4,689,272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。また、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。

【0042】このようにして得られた平版印刷版用支持体の上には、従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。この感光層中に用いられる感光性物質は、特に限定されるものでなく、通常、感光性平版印刷版に用いられている。例えば特開平6-135175号公報に記載のような各種のものを使用することができる。アルミニウム板は感光層を塗布する前に必要に応じて有機下塗層（中間層）が設けられる。この下塗層に用いられる有機下塗層としては従来より知られているものをを用いることができ、例えば、特開平6-135175号公報に記載のものをを用いることができる。感光層はネガ型でもポジ型でもよい。

【0043】本発明で交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電解槽は、例えば前記図5に示したラジアル型が好ましい。縦型およびフラット型ではアルミニウムウエブと電極間のクリアランスを一定に維持することが難しく、アルミニウムウエブの幅方向での印刷性能にバラ付きが出る。ラジアル型セルには各電解槽毎に電解電源を1個以上接続することができる。主極に対向するアルミニウム板に加わる交流の陽極と陰極の電流比をコントロールし、均一な砂目立てをおこなうことと、主極のカーボンの溶解を防止する目的で設ける補助陽極は、主極であるカーボン電極が設置されたラジアルセルとは別のセルに設けることが好ましい。補助陽極には白金、フェライトなどが用いられるが、交流電流が流れる電解槽と同一の槽に設置すると交流電流の回りこみにより、補助陽極に交流成分が流れ、補助陽極の溶解速度が直流のバルス電流が流れているときに比較して著しく短くなる。

【0044】整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を2つの主電極とは別の槽に設けた補助陽

極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム表面上で作用するアノード電流にあずかる電流値とカソード反応にあずかる電流値との比を制御することで電源トランスの偏磁がおきにくくなり、偏磁制御をしなくてすむため電源コストが安価になる利点がある。

【0045】本発明において交流を用いた電気化学的な粗面化をおこなう装置を図5に示す。図5に示す装置は、図9に示すように2個以上の装置をアルミニウム板の進行方向に直列に配置して良く、1~10個使用することが好ましい。図5において、11はアルミニウムウエブであり、12はアルミニウムウエブを支えるラジアルドラムローラである。アルミニウムウエブはカーボン製の主極13a、13bおよびフェライトまたは白金の補助陽極18とクリアランスを一定に保って走行している。クリアランスは通常3~50mm程度が適当である。主電極と補助陽極の処理長さの比、主極13aと13bの長さの比は求める電解条件によって異なる。主極13aと13bの処理長さの比は1:2から2:1の範囲から選択できるが、できるだけ1:1となるようにすることが好ましい。主極13aまたは13bと補助陽極18の処理長さの比は1:1から1:0.1であることが好ましい。また、チャタマークと呼ばれるアルミニウムウエブの進行方向と垂直に発生する横縞状の処理ムラを抑えるため、特公昭63-16000号公報に記載のように低電流密度処理をおこなう図9に示すソフトスタートゾーンを13a、13bの電極の先頭に設けることが好ましい。主極13はラジアルドラムローラ12に沿ってRをつけることが難しいので特開平5-195300号公報に記載のようにインシュレータと呼ばれる厚さ1~5mmの絶縁体を挟んで並べることが通例である。

【0046】補助陽極に流す電流は19の整流素子またはスイッチング素子により電源から任意の電流値となるように制御されて分流する。19の整流素子としてはサイリスタが好ましく、点弧角で補助陽極18に流れる電流を制御することができる。補助陽極に電流を分流することで主極のカーボン電極の溶解を抑え、電気化学的な粗面化工程での粗面化形状をコントロールすることができる。カーボン電極に流れる電流と、補助陽極に流れる電流の電流の比は0.95:0.05乃至0.7:0.3であることが好ましい。

【0047】液流は、アルミニウムウエブの進行とバラレルでもカウンターでもよいが、カウンターのほうが、処理ムラの発生は少ない。電解処理液14は電解液供給口15内にはいり、ディストリビュータを経てラジアルドラムローラ12の幅方向全体に均一に分布するようキャビティー内にはいり、スリット16より電解液通路17の中に噴出される。図5の電解装置を図9のように2つ以上並べて使用してもよい。

【0048】直流を用いた電気化学的な粗面化の陽極ま

17

たは交流を用いた電気化学的な粗面化の補助陽極にフェライト電極を用いるとき、フェライト電極は大型のものを製作できないため、図10に示すように、外径 ϕ 20～30mmの丸型フェライト電極を、インシュレータを挟んで2本以上並べて使用する。また、フェライト電極21は長さが900mm程度のものしか製作できないため、図7(a)に示すように別々の電極を両側から突き合わせ、突き合わせ部の配置関係が進行方向で千鳥になるように設置することで突き合わせ部の影響を小さくできる。

【0049】また、図11に示したように2本以上の、長さが100～900mm程度の円筒状のフェライト20を、両端にネジを切った導電製の金属棒22に通し、両端からナット23などで締め付けることによって長さが1000mm以上の一本のフェライト電極21を製作することができる。導電製の金属棒22はSUS、チタン、銅などを用いることができる。電極と電極の繋ぎ目は公知の液シール材料24を挟むことで電解液の進入を防ぐことができる。硝酸水溶液中では弗素ゴム系のシール材料が特に好ましい。繋ぎ目の長さは2mm以下であることが好ましい。2mmよりも大きくなると、繋ぎ目の影響を受けて処理ムラとなりやすい。液シール材料24は電極の断面形状に合わせてドーナツ状にくり貫いたものを使用する。シールパッキンは1枚だと両側からボルトなどで締め付けたときにねじれやすいので、2枚以上にし、ねじれを吸収できるようにすることが好ましい。繋ぎ目は、配置関係が進行方向で千鳥になるように設置することが好ましい。

【0050】導電型金属棒22とフェライト電極21の隙間には導電性接着剤25（藤倉電線、ドータイトD-753など）を密に充填して用いることが好ましい。導電性接着剤25を用いないと電極内部で電流集中がおこりやすくなり、フェライト電極21が割れやすくなる。前記2本以上の、長さが100～900mm程度の円筒状のフェライト20を、両端にネジを切った導電製の金属棒22に通し、両端からナット23などで締め付けることによって長さが1000mm以上の一本のフェライト電極は、繋ぎ目が被処理材料に与える影響が非常に少なく、平版印刷版用支持体を製造する装置の陽極のみならず、メッキや電解洗浄工程の陽極にも幅広く使用できる。平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化装置では、補助陽極のみならず、特開平1-141094号公報に記載されている酸性水溶液中で、陽極と陰極を交互に配置し、直流電流を加えて電気化学的にアルミニウム板の粗面化をおこなう装置の陽極として使用することもできる。

【0051】本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における、親水化処理、化学的なエッチング処理、デスマット処理および水洗処理に用いる装置は、浸漬でも、例えば図14に示すようなスプレーでもよ

18

い。本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における、電気化学的な粗面化処理槽、親水化処理槽、化学的なエッチング処理槽、デスマット処理槽および水洗処理槽を通過したアルミニウム板はニップロールによる液切りをおこなうことにより、アルミニウム板の幅方向で均一な処理を行うことができる。

【0052】次に本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における直流電圧を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる装置を図を用いて説明する。図3に示す直流電圧を用いた粗面化処理装置は、まず最初にアルミニウム板のカソード電解処理をおこなう電解槽と、次にアルミニウム板のアノード電解処理を行う電解槽がそれぞれ設けてある。図4に示す直流電圧を用いた粗面化処理装置は、アルミニウム板のカソード電解処理をおこなう電解槽を挟んで、アルミニウム板のアノード電解処理を行う電解槽が設けてある。図12に示す直流電圧を用いた粗面化処理装置は、まず最初にアルミニウム板のアノード電解処理をおこなう電解槽と、次にアルミニウム板のカソード電解処理を行う電解槽がそれぞれ設けてある。図13に示す装置はひとつの電解槽の中に、アルミニウム板のカソード電解処理をおこなう陽極とアルミニウム板のアノード電解処理を行う陰極がそれぞれ設けてある。

【0053】陽極及び陰極の長さは、アルミニウム板の走行速度を V (m/min) としたとき、 $0.05V \sim 5V$ (m) の範囲に設定される。アルミニウム板のアノード反応の開始では、低電流密度電解を行うゾーンを設け、アルミニウム電極間の電流分布を任意にコントロールすることで、ビット形状をコントロールすることができる。低電流密度電解をおこなうゾーンの電流分布のコントロールの方法については、特開平6-328876号公報、特願平6-205657号明細書などに記載されている。

【0054】ソフトスタートゾーンにおける低電流密度は、主電解の平均電流密度の約90%の電流密度であり、ソフトスタートゾーンの電流密度をコントロールする方法は、電極からアルミニウムウェブ間の電解液内の電圧の広がりを利用したり、独立した低電流密度電解用電源と電極を用いたりする方法があり、これらを単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。また、ソフトスタートゾーンの電流密度をコントロールすることにより、表面形状を変更することができる。前記電極からアルミニウム板の間の電解液内の電圧の広がりを利用する方式は、電解液の電気的な抵抗により、電極に対向したアルミニウム支持体上の任意の点から、アルミニウム支持体に沿ってアルミニウム支持体の入口に近づくにしたがい、アルミニウム支持体と電解液間に加わる電圧が低くなる現象を利用するものである。

【0055】前記独立した低電流密度電解用電源と電極を用いる方式は、電解反応に用いる主電源と電極とは独

立に低電流密度電解用電源と電極を用いて低電流密度処理を行なうものである。前記電解液内の電圧の広がりを利用する方式では、アルミニウムの厚さや幅が変わったとき、電解槽内の負荷インピーダンスが変化し、ソフトスタートゾーン内の電圧変化のカーブに差ができてしまい、その結果、粗面化形状に差が出来てしまうことがある。しかし、この方式では、アルミニウム板の厚さや幅が変化しても、粗面化形状に差が出ることがない。また、アルミニウム板を酸性電解液中で、少なくとも1対の陽極と陰極と、金属ウエブの入口部分に同じ及び/又は異なったソフトスタートゾーンを有する電解槽を3つ以上組み合わせ、各電解槽の主電解に用いる電源を、各電解槽毎または1対の陽極と陰極毎にそれぞれ独立させ、各電解槽毎または1対の陽極と陰極毎に平均電流密度を変えて調整することが、最適な表面形状を得ることができるので好ましい。

【0056】なお、ソフトスタートゾーンは、主電源が接続された陰極が先頭に配置してある入り口側に設けることが表面形状を制御するうえで好ましい。また、出口側の陽極から液面までの長さは、できるだけ短いほうがよい。ソフトスタートゾーンで電解が行なわれる時間は、0.0001sec~5secが好ましく、0.0005sec~1secがより好ましく、0.001~0.5secが最も好ましい。

【0057】ソフトスタートゾーンの電流密度は、0から徐々に電流密度を上げていってもよいし、2段階以上のステップで電流密度を上げていってもよい。徐々に電流密度を上げていく場合、直線的、指数関数的又は対数関数的に電流密度を上げていってもよい。低電流密度用電極上での電流密度は、100A/dm²以下が好ましく、50A/dm²以下がより好ましく、30A/dm²以下が最も好ましい。ソフトスタートゾーンを電解槽のアルミニウム板の入口側のアルミニウム板が陽極反応する部分に設けるのは、ソフトスタートゾーンでアルミニウム板の表面に酸化被膜等表面状態をコントロールすることで、その後の高電流密度電解ゾーンで生成するハニカムピットの生成状態をコントロールする目的である。もちろん電解槽の出口側のアルミニウム板の陽極反応部分にソフトスタートゾーンを設けてもよい。アルミニウム板の陰極反応部分のアルミニウム板の入口側や出口側に設けることも水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の生成を変えることで、結果として次のアルミニウム板の陽極反応でのピッチング反応をコントロールすることになるが、アルミニウム板の陽極反応部に設けるソフトスタートゾーンほど効果はない。

【0058】酸又はアルカリ水溶液中での前処理をした後のアルミニウム板を直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなうとき、アルミニウム板の陽極反応を最初におこなうとアルミニウム板の走行スピードが20m/min以上で直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなった

ときに連続した、幅約5~10μm、長さ約20μm以上の溝状のピットが生成し易くなる。この溝状のピットが生成していると印刷版としての性能が満たされなくなる。そこで、酸又はアルカリ水溶液中での前処理をした後のアルミニウム板を陰極反応処理から開始すると連続した溝状のピットが生成しなくなる。

【0059】電解槽の構造、電極構造及び給液方法は、印刷版または電解コンデンサ用アルミニウム板の表面処理、鉄鋼、ステンレス鋼などの金属ウエブ一般の表面処理に用いられる公知のものをを用いることができる。給液口、廃液口は電解槽の中間に1個以上設けてもよい。電解槽は、縦型、横型、ラジアル型、V型などが一般的に用いられるが、スペースセービング、ソフトスタートゾーンの確保のしやすさの点で、縦型が好ましい。ウエブ状のアルミニウム板のハンドリングの安定性はラジアル型電解槽が優れている。縦型電解槽の場合、アルミニウム板の液流による振動を抑止する点で、両面に1個以上の給液口及び/又は廃液口を設けることが望ましい。ラジアル型電解槽の場合は、給液には公知の方法を適用する。

【0060】各電解槽の主電解に用いる電源は、1個の電源で各電解槽に供給しても、各電解槽毎に独立した別個の電源を設けても、1対の陽極と陰極毎（それぞれ別の電解槽に配置されている）に独立した別個の電源を設けてもよい。電解槽毎又は1対の陽極と陰極毎に独立した電極を設けた場合は、電解槽毎又は1対の陽極及び陰極毎に電流密度を制御することが出来るので、各電解槽毎又は1対の陽極及び陰極毎に任意の粗面化形状にコントロールすることが出来る。なお、1つの電源で複数の電極に給電すると、アルミニウム板の厚さ及び幅、電解液組成、液温などによって、アルミニウム板の負荷インピーダンスが変化するので、各電極の電流の値がなり行きて変化し、一定条件での製造が困難になる場合があるので注意を要する。

【0061】また、電解槽内の酸性水溶液の平均流速は、約50~約500cm/secの範囲が好ましい。酸性水溶液の流れる方向は、アルミニウム板の進行方向と同じでも逆でもよく、各電解槽毎に同じでも異なってもよい。陽極及び陰極は、水平に配置しても、特開平4-268097号公報で開示されているようなアノードケースを用いて垂直に吊り下げた状態で配置してもよい。陽極及び陰極を水平に配置する場合は、アルミニウム板の上面側であっても下面側であってもよい。

【0062】陽極と陰極の配置は、アルミニウム板の走行方向に向かって、陽極が先頭に配置されていても、陰極が先頭に配置されていてもよい。陰極を先頭にし、アルミニウム板のアノード反応から処理を開始することは好ましい。陽極及び陰極は、一つの部材で構成しても、複数の電極片を組み合わせで構成してもよく、簡単かつ安価に製作でき、しかも電流分布を均一にできるので、

21

複数の電極片を組み合わせて構成することが好ましい。複数の電極片を組み合わせて製作する場合、例えば、複数の電極片を所定間隔で平行に配置したり、複数の電極片を1～5mm程度の絶縁体を介して平行に配置したりする。このような電極片の形状は特に限定されず、角棒状であっても、丸棒状であってもよい。また、絶縁体としては、電気絶縁性と耐薬品性とを兼ね備えた材料が好ましく、塩化ビニル、ゴム、テフロン、FRPなどを用いる。

【0063】各陽極は同一の長さでも異なる長さでもよく、各陰極も同一の長さでも異なる長さでもよい。陽極と陰極との間隔も、同一の長さでも異なる長さでもよいが、50mm以上が好ましく、150mm以上がより好ましい。また、陽極及び陰極の長さは、アルミニウム板の進行方向に対して段階的に長くしても、段階的に短くしてもよい。さらに、一対の陽極と陰極の長さを異ならせてもよい。また、陽極又は陰極とアルミニウム板との間隔は、5～20mm程度が好ましい。

【0064】陽極には、チタン、タンタル、ニオブなどのバルブ金属にプラチナなどの白金族系の金属をメッキまたはクラッドした電極やフェライト電極を用いることができる。陰極には、ステンレス鋼、カーボンまたは、白金、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウムやその合金などを用いることができ、陰極の表面は0.8-S以下の表面仕上げをすることが好ましく、0.4-S以下がより好ましい。0.8-S以下の表面仕上げは、冷間圧延、ラップ仕上げ、平面研削、正面フライス削り、ペーパー仕上げ、バフ仕上げ、電解研磨、化学研磨、液体ホーニングなどによって行うことができる。常法ではこれら陽極または陰極の芯材には導電性を良好にするため、銅又はアルミニウムを用いる。

【0065】1つの電解槽に一対の陽極及び陰極を配置する場合は、アルミニウム板を介さずに、陽極から陰極へ直接流れるバイパス電流を抑止する目的で陽極と陰極との間にパーテーションウォールを設けることができる。このパーテーションウォールは、高さがアルミニウム板とこれに対向する陽極又は陰極との間隔の20～80%程度が好ましく、また、陽極と陰極との間隔の全面に設けることが好ましい。このパーテーションウォールとしては、電気絶縁性があり、なおかつ耐薬品性があることが好ましく、塩化ビニル、FRP、ゴム、テフロン等を用いることが可能である。また、前記バイパス電流を抑止する目的だけでなく、電極とアルミニウム板間の電位分布の拡がりを小さくする目的で、電極の両側にパーテーションウォールを設けてもよい。

【0066】アルミニウム板の走行速度は、1～300m/分まで、自由に選択でき、速度変動率は、1%以下が好ましく、速度変動の周期は、0.1Hz以下が好ましい。アルミニウム板は片面のみ処理してもよいし、両面を処理してもよい。片面を処理するときはアルミニウ

22

ム板のどちら側を処理しても差し支えない。両面処理するときは、片面側ずつ逐次処理してもよいし、アルミニウム板の両側に電極を設置して両面同時に処理してもよい。アルミニウム板に塗布する感光層はポジ型でもネガ型でもよい。

【0067】

【実施例】

実施例1

厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム板を用いて連続的に処理をおこなった。

(a) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を10g/m²溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(b) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、直流または交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

(c) 直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温45℃であった。アノードにはフェライト、カソードにはチタンを用いた。電解にはリップル率20%以下の直流電圧を用いた。

【0068】(d) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を溶解し、前段の直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、ピットの開口径を広げなおかつエッジ部分を滑らかにし、その後スプレーで水洗した。

(e) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、直流または交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

【0069】(f) 図9に示した装置を用いて、交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温45℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、

23

カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。補助アノードにはフェライトを用いた。下記第1表に示した交流を用いた電気化学的な粗面化処理の電流密度は電流のピーク値で示した。電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和をいう。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

【0070】(g) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を溶解し、前段の直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したビットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(h) 液温60℃の硫酸濃度25wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。

*

24

* (i) 液温35℃の硫酸濃度15wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化皮膜量が2.4g/m²になるように陽極酸化処理をおこなった。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

【0071】(j) 親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。処理されたアルミニウム板の表面を日本電子製FESSEMで観察したところ、5~20μmの大きなうねりに、平均直径0.5~1.5μmのハニカムビットが重畳していた。更にこのハニカムビットの底部を観察すると、0.1μm以下の凹凸が生成していた。このアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のネガ型PS版を作成した。このPS版を用いて印刷したところ、第1表に示す結果となった。

【0072】

【表1】

第1表

実施例	(a) 工程 I/F量 (g/dm ²)	(c) 工程交流 電気化学的 粗面化		(e) 工程 I/F量 (g/dm ²)	(f) 工程交流 電気化学的 粗面化		(i) 工程 I/F量 (g/dm ²)	ルミ の光 沢感	印刷 性能	総合
		電流密度 (A/dm ²)	電気量 (C/dm ²)		電流密度 (A/dm ²)	電気量 (C/dm ²)				
1-1	10	—	—	—	54	230	0.1	C	A	C
2	"	12.5	50	5	"	"	"	A	B	B
3	"	25	"	"	"	"	"	A	A	A
4	"	50	"	"	"	"	"	A	A	A
5	"	75	"	"	"	"	"	A	A	A
6	"	100	"	"	"	"	"	B	B	B
7	"	150	"	"	"	"	"	C	B	C
8	"	50	100	"	"	"	"	A	A	A
9	"	"	150	"	"	"	"	A	A	A
10	"	"	200	"	"	"	"	A	A	A
11	"	"	300	"	"	"	"	A	A	A
12	"	"	400	"	"	"	"	A	A	A
13	"	"	100	0	"	"	"	A	C	C
14	"	"	"	1	"	"	"	A	A	A
15	"	"	"	5	"	"	"	A	A	A
16	"	"	"	10	"	"	"	A	B	B
17	"	"	"	15	"	"	"	A	B	B
18	"	"	"	2	—	0	"	C	C	C
19	"	"	"	"	11.7	50	"	C	C	C
20	"	"	"	"	23.5	100	"	A	A	A
21	"	"	"	"	37.6	160	"	A	A	A
22	"	"	"	"	47	200	"	A	A	A
23	"	"	"	"	54	230	"	A	A	A
24	"	"	"	"	64	270	"	A	B	B
25	"	"	"	"	70	400	"	A	C	C

25

【0073】また、実施例1-18から実施例1-22までの5枚のアルミニウム板及び実施例1-25のアルミニウム板について、JIS Z8741-1983に規定に従って、板の85°光沢度を測定した。さらに、これらの6枚のアルミニウム板に中間層および感光層を*

湿し水の見易さA：湿し水の量が非常に見易い。

B：湿し水の量が見易い。

C：湿し水の量が見難い。（印刷機上で版面が非常に光る。）

【0074】

※ ※【表2】

第2表

実施例	電気量 C/dm ²	85度 光沢度	版面の湿し 水の見易さ	平均表面粗さ μm
6-1	0	40	C	0.25
6-2	25	28	B	0.28
6-3	50	24	A-B	0.3
6-1	100	20	A	0.35
6-2	200	15	"	0.4
6-3	400	12	"	0.48

【0075】なお、図15に実施例1中の1-4のアルミニウム板の処理された表面の金属組織の変化を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示した。図において、

(a)は第1化学エッチング、第1デスマット、直流粗面化及び第2デスマットを行った後のアルミニウム板の処理された表面の金属組織の変化を示した図であり、

(b)は第1化学エッチング、第1デスマット、直流粗面化の後第1化学エッチングを施し、続いて第2化学エッチング及び第2デスマットを行った後のアルミニウム板の処理された表面の金属組織の変化を示した図であり、(c)は、第1化学エッチング、第1デスマット、直流粗面化、第2化学エッチング及び第2デスマットを行い、さらに続いて交流粗面化、第3化学エッチング、第2デスマットを行った後、陽極酸化処理したアルミニウム板の処理された表面の金属組織の変化を示した図である。

【0076】実施例2

珪酸ソーダ水溶液に浸漬しない以外は実施例1-4、1-9、1-10と全く同じ条件でおこなった。この処理したアルミニウム板に中間層とポジ型感光層を塗布、乾燥してPS版を作成した。このPS版を印刷したところプレートの光沢感、印刷性能ともに良好であった。

【0077】実施例3

厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム板を用いて連続的に処理をおこなった。

(a)第8図に示した装置を用いて、比重1.12の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化をおこなった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロンを使用し、毛長50mm、毛の直径は0.295mmであった。ナイロンブラシはφ300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下★50

26

*塗布、乾燥し、乾燥膜厚み2.0g/m²のネガ型PS版を作成した。これらPS版に画像を焼き付け、製版し、印刷する際の版面の湿し水の見易さについて評価し、これらの結果を第2表に示した。表中、版面の湿し水の見易さについての評価は以下の通りである。

★部の2本の支持ローラー(φ200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラーはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラーをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kwプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

【0078】(b)アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を15g/m²溶解し、ブラシとスラリー液で生成した凹凸の尖った部分を溶解し、滑らかな、5~20μmピッチのうねりをもつ表面とした。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(c)液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、直流または交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

(d)直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温45℃であった。アノードにはフェライト、カソードにはチタンを用いた。電解にはリップル率20%以下の直流電圧を用いた。電流密度は50A/dm²、電気量は50C/dm²であった。

【0079】(e)アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を溶解し、前段の直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とす

るスマット成分の除去と、生成したビットのエッジ部分を溶解し、ビットの開口径を広げなおかつエッジ部分を滑らかにし、その後スプレーで水洗した。

(f) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、直流または交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

【0080】(g) 図9に示した装置を用いて、交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温45℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。補助アノードにはフェライトを用いた。交流を用いた電気化学的な粗面化処理の電流密度は電流のピーク値で示した。電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和をいう。電気量は230C/dm²、電流密度54A/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

【0081】(h) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を溶解し、前段の直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したビットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(i) 液温60℃の硫酸濃度25wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。

(j) 液温35℃の硫酸濃度15wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化皮膜量が2.4g/m²になるように陽極酸化処理をおこなった。その後、スプレーによる水洗をおこなった。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りをおこなった。処理されたアルミニウム板の表面を日本電子製FESEMで観察したところ、5~20μmの大きなうねりに、平均直径0.5~1.5μmのハニカムビットが重畳していた。このアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚1.8g/m²のポジ型PS版を作成した。このPS版を用いて印刷したところ、良好な印刷性能であった。

【0082】実施例4

実施例3の陽極酸化処理の後に、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬した以外は全く同様に処理した後、水洗処理、乾燥し、このアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のネガ型PS版を作成した。このPS版を用いて印刷したところ、良好な印刷性能であった。

【0083】実施例5

実施例3の条件で、交流を用いた電気化学的な粗面化で、周波数とTPを変化させた。周波数とTPの変化条件と得られたPS版の印刷性能の評価を第3表に示す。

【0084】

【表3】

第3表

実施例	周波数 (Hz)	TP (msec)	チャタ マーク	印刷性能
5-1	40	1	C	B
5-2	50	0.8	A	A
5-3	60	0	C	A
5-4	"	0.8	A	A
5-5	"	2	A	A
5-6	"	4	A	C
5-7	120	1	A	B

【0085】実施例6

厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 3103にマグネシウムを0.5wt%添加したアルミニウム板を用いて連続的に処理をおこなった。

(a) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を10g/m²溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(b) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、直流または交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

(c) 直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温45℃であった。アノードにはフェライト、カソードにはチタンを用いた。電解にはリップル率20%以下の直流電圧を用いた。アノードのフェライトは、長さ800mmのものを、セルの両側から突き合わせて設置した。直流を用いた電気化学的な粗面化装置で、電極のレイアウトを変えた結果を第

4表に示す。アルミニウムのアノード反応から開始した粗面は、幅3～5 μ m、長さ20～50 μ mの、ピットが連続して生成した。溝状の凹部が生成しており、PS版の表面としては不均一で、適さなかった。フェライト*

*とアルミニウム板との距離は10mm未満だと処理ムラが発生した。

【0086】

【表4】

第4表

実施例	7 μ m以下板の反応	装置	極間距離 フェライト-7 μ m	陽極構造	連続 ピット	処理 ムラ
6-1	Al-F \rightarrow 7/F	図8	20mm	突き合わせ	A	A～B
6-2	"	図8	20mm	一体型	A	A
6-3	"	図8	15mm	突き合わせ	A	B
6-4	"	図8	5mm	"	A	C
6-5	Al-F \rightarrow 7/F \rightarrow Al-F	図9	20mm	"	A	A～B
6-6	7/F \rightarrow Al-F	図10	20mm	"	C	A

脚注 突き合わせ陽極構造は2本突き合わせ構造（図7a参照）
一体型陽極構造（図7b参照）
実施例6-5の前後のカソード反応の割合は50%～50%

【0087】実施例7

陽極を銅の芯材にチタンをクラッドし、さらに白金を表面にクラッドした電極を最初のアルミニウム板のカソード反応を行う陽極に使用し、前記白金クラッド電極とアルミニウム間の距離を10mmにした以外は実施例6-5と全く同様に粗面化処理した。アルミニウム板のアノード反応の後のカソード反応は、フェライト電極を2本突き合わせたものを使用した。アルミニウム板とフェライト電極間の間隔は15mmであった。陽極が起因の処理ムラは発生していなかった。

【0088】実施例8

実施例3のスラリー液を水酸化アルミニウムの懸濁液にした以外は実施例3と全く同様に処理し、中間層、感光層を塗布、乾燥してPS版を作成した。印刷したところ、珪砂の懸濁液を使って機械的な粗面化を行った実施例3よりも更に汚れ性能が良い印刷版であった。

【0089】比較例1

実施例3の(d)、(e)、(f)の処理を行わなかった以外は実施例3と全く同様にPS版を作成して印刷した。実施例3に比べてインキが盛れず、出来上がった印刷物は実施例3よりも劣っていた。

【0090】比較例2

実施例5-3において、交流を用いた粗面化処理に用いる電解装置で、補助アノードに電流を分流しなかった。その結果、主極のカーボン電極が著しく溶解した。

【0091】

【発明の効果】本発明の製造方法により、以下の2方法に従って支持体処理した平版印刷版用アルミニウム支持体は、その上に中間層および感光層を塗布、乾燥して得られたPS版について印刷したところ以下の効果が得られた。すなわち、

(1) 電気化学的な方法と、化学的な方法を組み合わせで粗面化したアルミニウム支持体を用いたPS版は、汚※50

※れ性能が良い上に、プレートの光沢感が良いので印刷時の湿し水の状態がわかり易い。

(2) 機械的な粗面化方法と化学的な粗面化方法と電気化学的な粗面化方法を組み合わせて粗面化したアルミニウム支持体を用いたPS版は、表面粗さが大きく、光沢感も良い上、汚れが発生せず、インキもよく盛れ、優れた印刷性能を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法Iに関する製造工程のフローを示す図である。

【図2】本発明の製造方法IIに関する製造工程のフローを示す図である。

【図3】本発明の直流粗面化処理におけるカソード及びアノード電解処理セルの配置の1例を示す側面図である。

【図4】本発明の直流粗面化処理におけるカソード及びアノード電解処理セルの配置の他の1例を示す側面図である。

【図5】本発明の交流粗面化処理に用いるラジアル型セルの1例を示す説明図である。

【図6】本発明の交流粗面化処理に用いる台形波の1例を示す波形図である。

【図7】本発明のフェライト補助陽極の配置を示す平面図である。

【図8】本発明の機械粗面化処理に使用するブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図9】ソフトスタートゾーンを有する電極を備えた本発明の交流粗面化処理用ラジアル型セルを2基直列配置した例を示す側面図である。

【図10】本発明のフェライト補助陽極の構造の1例を示す断面図である。

【図11】本発明のフェライト補助陽極の構造の他の例を示す断面図である。

31

32

【図12】本発明の直流粗面化処理におけるカソード及びアノード電解処理セルの配置のさらに別の1例を示す側面図である。

【図13】一つの槽にカソード電極とアノード電極を配置した本発明の電解処理セル構造の1例を示す説明図である。

【図14】化学的なエッチング処理、デスマット処理、水洗処理をスプレー処理にて行うための処理槽の概略図である。

【図15】実施例1中、1-4のアルミニウム板の処理された表面の金属組織の変化を示した写真である。

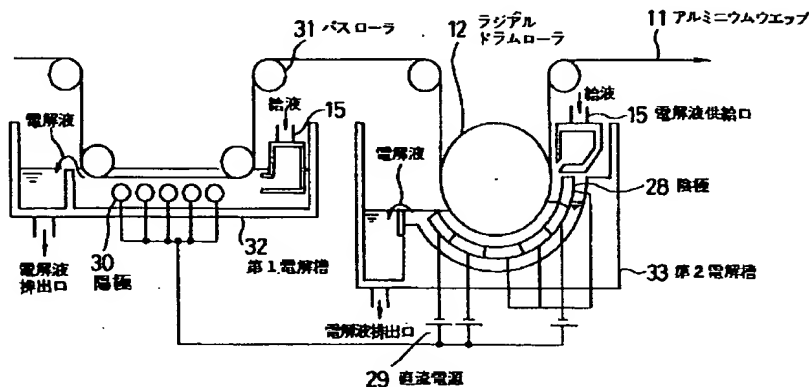
【図16】化学的な方法と交流を用いた電気的な方法を組み合わせた粗面化に用いられた製造工程の1例を示すフロー図である。

【図17】機械的な方法と交流を用いた電気的な方法と、化学的な方法を組み合わせた粗面化に用いられた製造工程の1例を示すフロー図である。

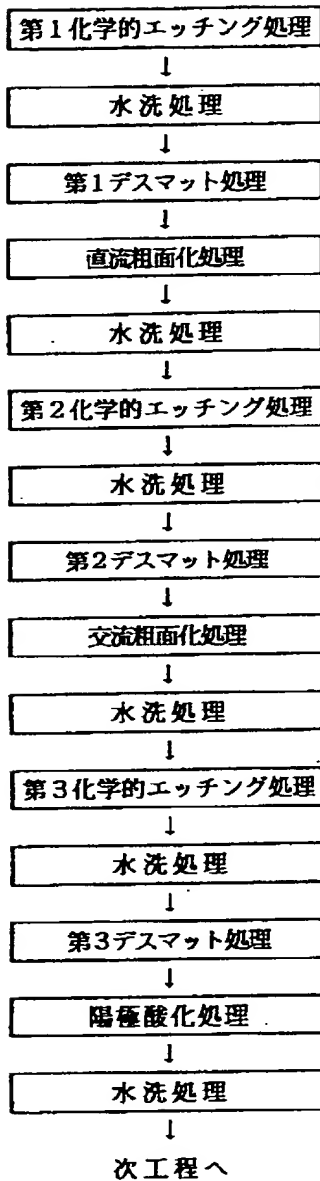
【符号の説明】

- | | |
|---------------|---------------|
| 1 アルミニウムウェーブ | 13 b 主極 |
| 2 ローラ状ブラシ | 14 電解処理液 |
| 3 研磨スラリー液 | 15 電解液供給口 |
| 4 ローラ状ブラシ | 16 スリット |
| 5 支持ローラ | 17 電解液通路 |
| 6 支持ローラ | 18 補助陽極 |
| 7 支持ローラ | 19 a サイリスタ |
| 8 支持ローラ | 19 b |
| 11 アルミニウムウェーブ | 20 交流電源 |
| 12 ラジアルドラムローラ | 21 フェライト電極 |
| 13 a 主極 | 22 導電性金属棒 |
| | 23 ナット |
| | 24 液シール材料 |
| | 25 導電性接着剤 |
| | 26 ワッシャー |
| | 27 スプリングワッシャー |
| | 28 陰極 |
| | 29 直流電源 |
| | 30 陽極 |
| | 31 バスローラ |
| | 40 主電解槽 |
| | 41 主電解槽 |
| | 45 直流電源 |
| | 50 補助陽極槽 |
| | 51 補助陽極槽 |
| | 60 処理槽 |
| | 61 スプレー管 |
| | 62 ニップローラ |

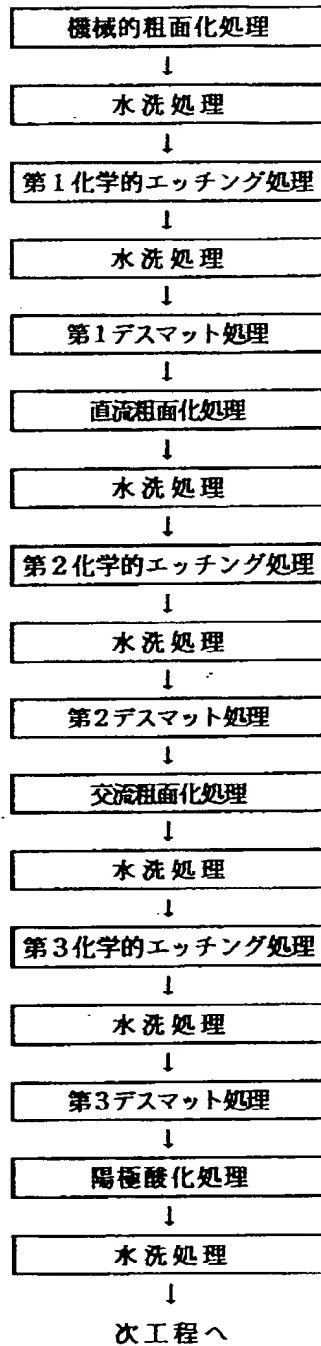
【図3】



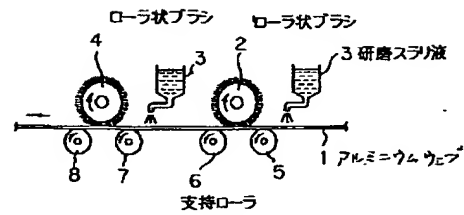
【図1】



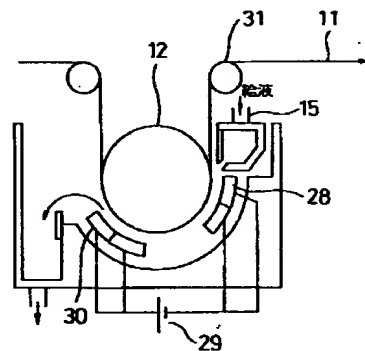
【図2】



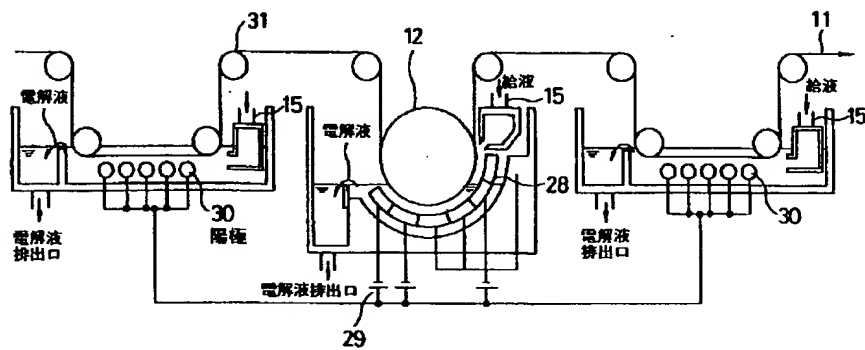
【図8】



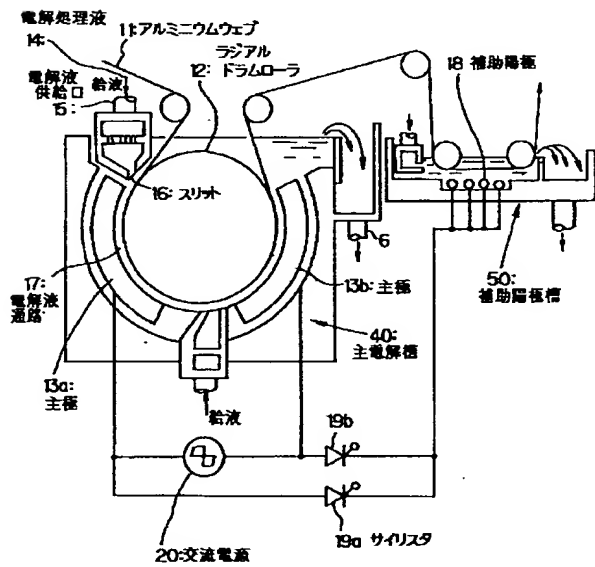
【図13】



【図4】



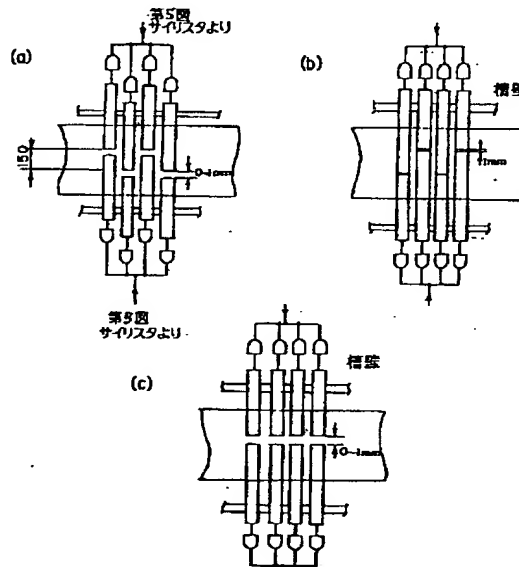
【図5】



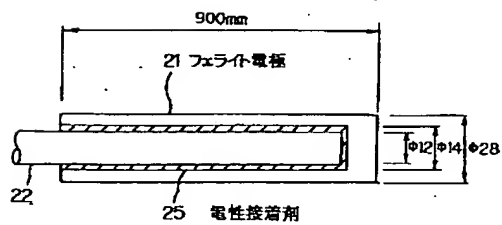
【図6】



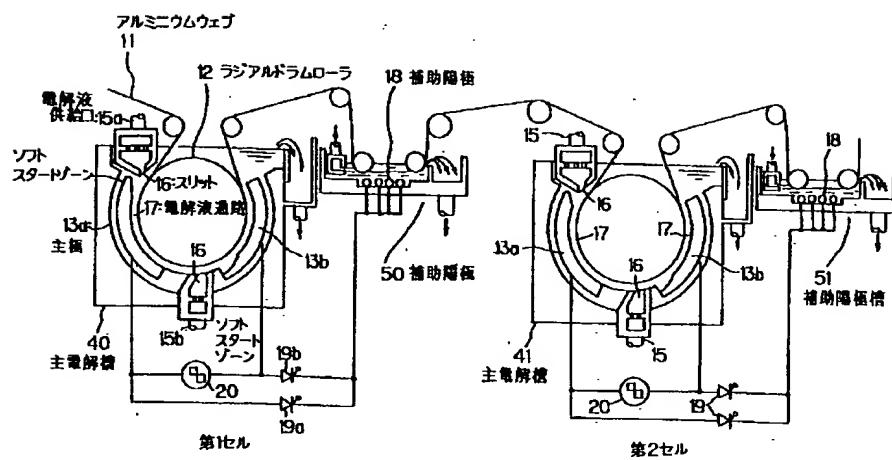
【図7】



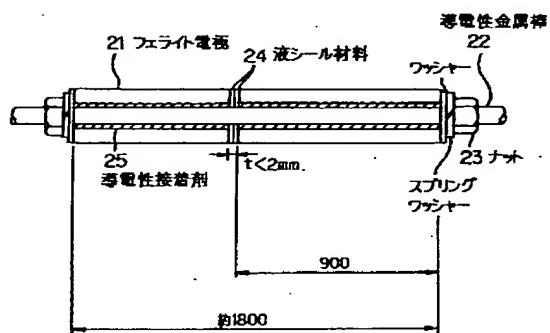
【図10】



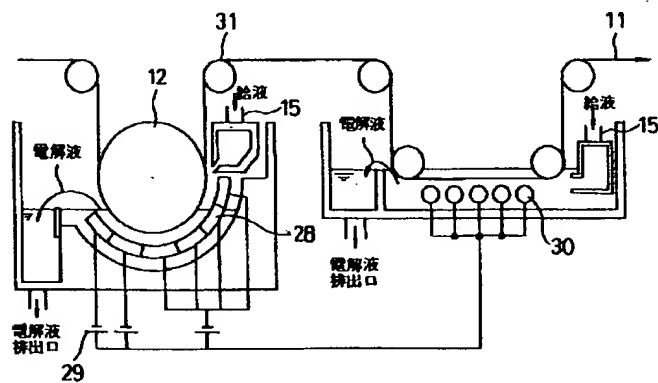
【图9】



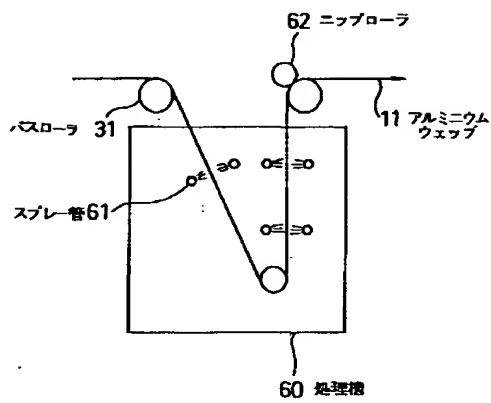
【图 1 1】



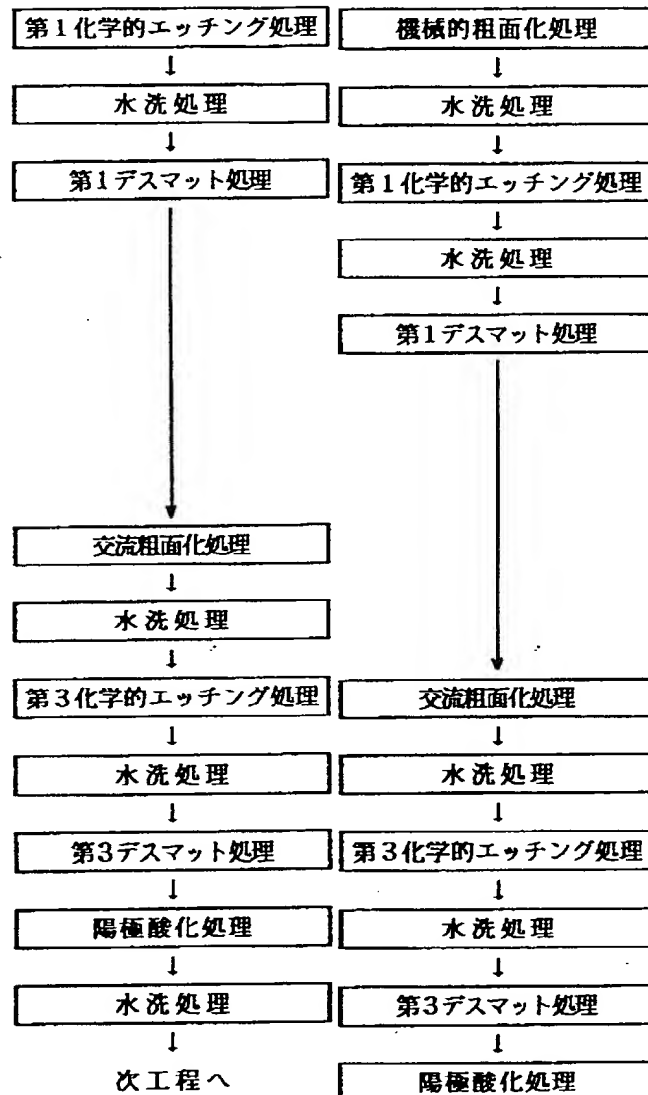
【图 12】



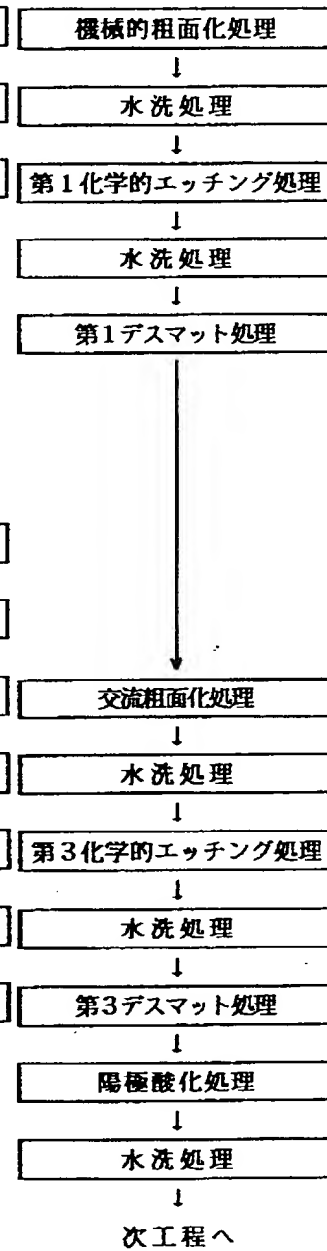
【図14】



【図16】



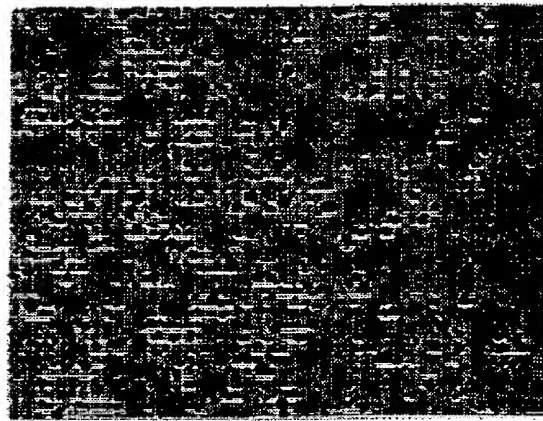
【図17】



【図15】

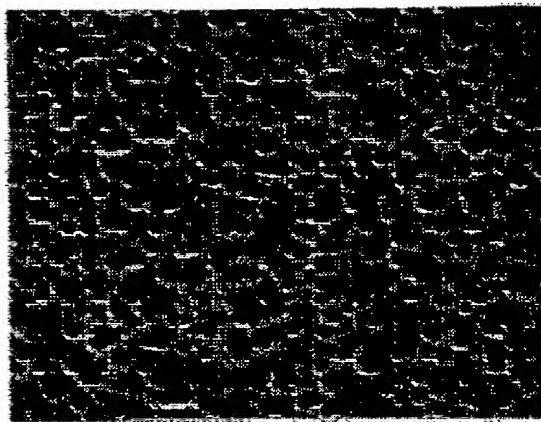
(a)

断面代用写真



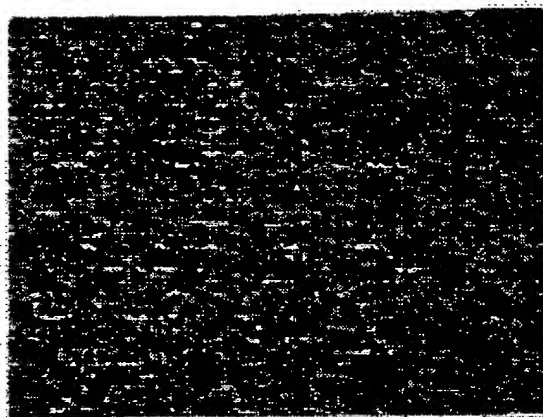
×750

(b)



×750

(c)



×750